

УДК 669.18.001.57

Яковлев Ю. Н.¹, Камкина Л. В.², Величко А. Г.³**О ВЛИЯНИИ ЦЕНТРОВ ЗАРОЖДЕНИЯ ПУЗЫРЕЙ СО НА ПРОЦЕСС
ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДА**

Разработана математическая модель, определяющая влияние количества зародышей пузырей СО, их размеров, окислительной способности печей, глубины ванны на некоторые показатели процесса обезуглероживания, в частности на окисленность металла. Показано, что окисленность металла довольно существенно зависит от количества центров зарождения пузырей и слабо от их размеров и окислительной способности печи.

В процессе окисления углерода жидкий металл представляет собой двухфазную систему, одна из фаз которой (пузыри СО) диспергирована. Количество и размеры диспергированной фазы определяются условиями ее зарождения и роста. Содержание кислорода, растворенного в жидкой стали, в ходе окисления примесей определяется поступлением кислорода из газовой фазы, дутья и шлака и расходом его на окисление примесей. В период обезуглероживания поступающий в расплав кислород расходуется на образование оксидов железа в шлаке (накопление кислорода в шлаке), накопление кислорода в металле и окисление углерода. Процесс окисления углерода напрямую связан с вероятностью зарождения пузырей СО и окисленностью металла. Целью работы является установление связи между этими величинами.

Поток кислорода из газовой фазы к шлаку, а при его отсутствии - к металлу может быть определен из выражения [1]

$$J_{O_2} = \beta_{\Gamma} (C_O - C_P), \quad (1)$$

где β_{Γ} - коэффициент массоотдачи из газовой фазы к поверхности расплава, C_O - концентрация кислорода в газовой фазе, C_P - концентрация кислорода в газовой фазе, равновесная с расплавом (металлом или шлаком). Последняя имеет величину порядка $1 \cdot 10^{-11}$ кг/м³ и ею можно пренебречь. Величина β_{Γ} по расчетам [1] находится в пределах 0,3 - 0,5 м/с. Усредненный по площади ванны поток кислорода из газовой фазы находится в пределах 0,0012 - 0,005 кг/(м².с) или 4 - 18 кг/(м².час), и представляет собой окислительную способность печи без продувки ванны кислородом. По данным [2] окислительная способность мартеновских печей в зависимости от конструкции и условий работы составляет 4 - 15 кг/(м².час) кислорода

Расход кислорода на реакцию окисления углерода определяется условиями массообмена в металле. В ваннах сталеплавильных агрегатов существует два вида массообмена: крупномасштабный (макроперенос), обусловленный перемешиванием объема металла всплывающими пузырями СО и мелкомасштабный (микроперенос), включающий процессы диффузии углерода и кислорода на границе металл - пузырь СО и реакцию между ними. При решении задачи обезуглероживания при крупномасштабном переносе [3, 4] может быть использовано выражение для скорости реакции окисления углерода, как квазигомогенной, в виде

$$V_C = K_V [C] ([O] - [O]_R), \quad (2)$$

где K_V - константа скорости квазигомогенной реакции, определяемая статистической обработкой экспериментальных и производственных данных, $[C]$ и $[O]$ - текущие локальные концен-

¹ НМетАУ, д-р техн.наук, проф.² НМетАУ, д-р техн.наук, проф.³ НМетАУ, д-р техн.наук, проф.

трации углерода и кислорода, $[O]_R$ - концентрация кислорода, равновесная с углеродом. Описание процесса окисления углерода системой дифференциальных уравнений с распределенными параметрами [3, 4] и выражением (2) для скорости окисления углерода, позволило получить достаточно хорошие совпадения с известными данными по содержанию растворенного кислорода в металле и FeO в шлаке и оценить влияние условий массообмена между металлом и шлаком, а также константы скорости реакции.

Мелкомасштабный массообмен определяется диффузией углерода и кислорода к поверхности пузырей CO и скоростью реакции между ними. По расчетам [5] время достижения равновесия реакции $[C] + [O] = \{CO\}$ на поверхности пузыря имеет порядок 10^{-6} с, то есть реакция протекает практически мгновенно до состояния равновесия и кинетическая стадия не должна лимитировать процесс роста пузыря CO. Таким образом процесс роста может лимитироваться только диффузией кислорода или углерода из объема металла к поверхности пузыря. Расчетом величин диффузионных потоков [4] показано, что при содержании углерода выше 0,05 - 0,1 % процесс лимитируется диффузией кислорода

$$J_O = \beta_O ([O] - [O]_R), \quad (3)$$

где β_O - коэффициент массоотдачи кислорода из объема металла к поверхности пузыря.

В настоящее время твердо установлено, что зарождение пузырей CO при окислении углерода происходит на порах подины или футеровки, где они растут до достижения отрывного радиуса, после чего начинается процесс их всплывания и дальнейшего роста. Удаление основной массы углерода происходит в процессе всплывания пузырей CO и зависит от скорости их роста, времени всплывания и, соответственно, от их массы на выходе. Математическое описание процесса обезуглероживания только на уровне мелкомасштабного массообмена требует определения количества центров образования пузырей, частоты их образования и скорости роста.

Согласно данным, приведенным в [6], пузырь радиусом 0,0005 - 0,001 см существовать не может из-за высокого давления сил поверхностного натяжения. Для простоты расчетов в работе принято, что сечение поры на границе с металлом - круг, а зародыш пузыря имеет сферическую форму с радиусом равным радиусу поры. Рост пузыря продолжается до достижения им отрывного радиуса, равного

$$r_{OT} = \left(\frac{3r_p \sigma}{2g(\rho_M - \rho_r)} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где r_p - радиус поры, σ - поверхностное натяжение, ρ_M и ρ_r - плотности металла и CO в пузыре. Приращение массы пузыря в процессе роста

$$dm = \beta_O S ([O] - [O]_R) d\tau, \quad (5)$$

где S - поверхность пузыря, τ - текущее время. Для сферического пузыря объем V и поверхность будут

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (6)$$

$$S = 4\pi r^2, \quad (7)$$

приращение массы, выраженное через радиус

$$dm = 4\pi \rho_r r^2 dr. \quad (8)$$

Подстановка (7) и (8) в (5) дает

$$dr = \frac{\beta_O ([O] - [O]_R)}{\rho_r} d\tau. \quad (9)$$

Для постоянной глубины зарождения пузыря CO

$$\rho_r = \frac{28P_{MAX}}{1000RT}, \quad (10)$$

где $P_{MAX} = P_{AT} + \rho_M g H_M + \rho_S g H_S + 2\sigma / r$ - максимальное давление на глубине зарождения

пузыря, в котором P_{AT} - давление на поверхности расплава, ρ_s и H_s плотность и толщина слоя шлака. Величина β_o может быть вычислена по формуле Ричардсона, в которую скорость всплывания введена как функция радиуса

$$\beta_o = \left(\frac{D_o g^{1/2}}{r^{1/2}} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

где D_o - коэффициент диффузии кислорода в металле.

После подстановки (11) в (9) имеем

$$r^{1/4} dr = D_o^{1/2} g^{1/2} \frac{([O] - [O]_R)}{\rho_\Gamma} d\tau, \quad (12)$$

где $[O]_R = P_{MAX} / K_C / [C]$, K_C - константа равновесия реакции окисления углерода, пересчитанная на концентрацию в кг/м³ и давление в Па. После интегрирования по радиусу от r_P до r_{OT} и времени от 0 до t_{OT} получим время от начала роста пузыря на поре до его отрыва, с

$$\tau_{OT} = \frac{(r_{OT}^{1,25} - r_P^{1,25}) \rho_\Gamma}{1,25 D_o^{0,5} g^{0,25} ([O] - [O]_R)}. \quad (13)$$

Если после отрыва пузыря от поры сохраняется его зародыш исходного размера, из которого растет новый пузырь, то частота образования пузырей из одного центра будет, 1/с

$$\nu = 1 / \tau_{OT}. \quad (14)$$

Масса окисляющегося углерода будет определяться количеством ушедших из расплава пузырей CO и массой содержащегося в них углерода. Скорость окисления углерода из расчета на 1 м² поверхности расплава, выраженная через массу пузырей при этом будет

$$V_C = \frac{12}{28} \frac{60 m_P n N_P}{\tau_{OT} H_M}, \text{ кг/(м}^3 \cdot \text{мин)}, \quad (15)$$

где m_P - масса одного пузыря на выходе, кг; n - количество центров зарождения пузырей, 1/м²; N_P - количество пузырей, образующихся после деления одного пузыря, достигшего критического радиуса.

Таким образом, согласно (13) и (15) скорость окисления углерода при учете только мелкомасштабного переноса с одной стороны определяется потоком кислорода, поступающим из газовой фазы (1), а с другой стороны радиусом пор, на которых образуются пузыри, содержанием кислорода в металле, количеством центров образования пузырей и их массой на выходе из металла. Аналогичная задача решалась [7] применительно к вакуумному обезуглероживанию путем задания некоторой вероятностной функции распределения пор по радиусам. Идентификация модели производилась по начальным и конечным концентрациям углерода и кислорода, однако данных изучаемых факторов на содержание кислорода в металле нет.

Исследование влияния вышеуказанных факторов на условия окисления углерода производилось на математической модели [4], в которой скорость окисления углерода определялась из выражения (15). Так как количество пор, на которых образуются пузыри и их радиус неизвестны, а их распределение по поверхности футеровки являются вероятностными величинами, то при проведении вычислительных экспериментов ими задавались в широких пределах. Для исключения из баланса кислорода накопление его в шлаке, расчеты производились для бесшлакового режима процесса окисления. За начальные условия были приняты концентрация углерода 0,5 %, кислорода 0,012 %, поток кислорода из газовой фазы (окислительная способность печи) при исследовании влияния количества и размеров пор 12 кг/(м²·час) при глубине ванны 1 и 0,5 м. При расчетах влияния количества центров зарождения пузырей были приняты следующие величины: 100000, 10000, 1000, 100 1/м², или один центр зарождения на 0,1, 1, 10, 100 см² соответственно.

Данные расчета приведены на рис. 1. С уменьшением числа центров зарождения растет содержание кислорода в металле, так как для расходования поступающего в ванну кислорода требуется большее число пузырей, отрывающихся от одного центра, а следовательно, со-

гласно (13), и меньшее время роста для отрыва их от поры. На рис. 1 также отмечена область обычных концентраций кислорода в стали при окислении углерода по В. И. Явойскому [6]. В эту область попадают кривые при количестве центров зарождения пузырей 10000 - 100000 $1/m^2$, а при низких концентрациях углерода и 1000 $1/m^2$

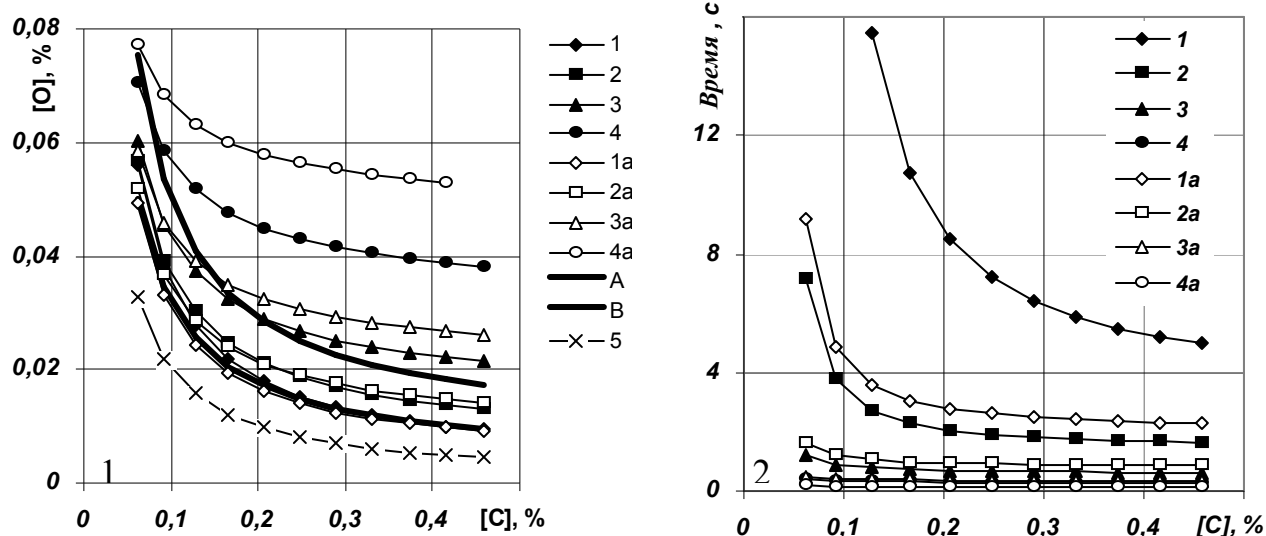


Рис. 1 - Влияние количества центров зарождения пузырей на содержание растворенного кислорода в металле: 1 - 100, 2 - 1000, 3 - 10000, 4 - 100000, $1/m^2$; глубина ванны: с индексом "а" - 0,5 м, без индекса - 1 м; жирные линии - область обычных концентраций [6] 5 - равновесная концентрация при $P_{CO} = 1$

Рис. 2 - Влияние количества центров образования пузырей на время роста пузыря до его отрыва: 1 - 100000, 2 - 10000, 3 - 1000, 4 - 100, $1/m^2$; глубина ванны: с индексом "а" - 0,5 м, без индекса - 1 м

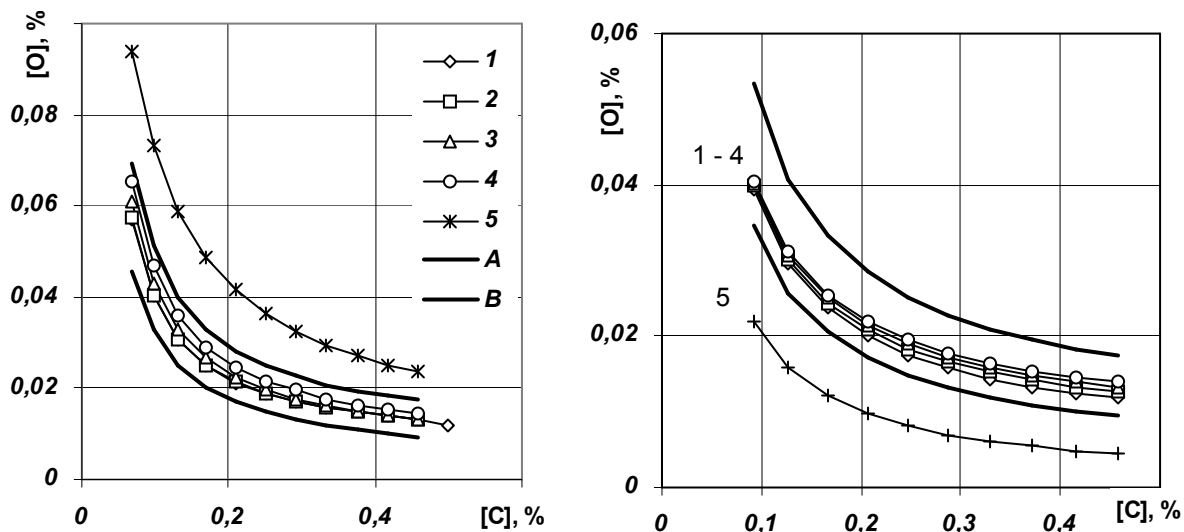


Рис. 3 - Влияние радиуса пор на концентрацию растворенного кислорода в металле : 1 - 0,1; 2 - 0,05; 3 - 0,01; 4 - 0,005; 5 - 0,001 см; А - В - область данных В. И. Явойского [6]

Рис. 4 - Влияние потока кислорода на концентрацию растворенного кислорода в металле: 1 - 4 соответственно 6 - 15 $кг/(m^2 \cdot час)$; 5 - равновесная с углеродом при $P_{CO} = 1$; жирные линии - область обычных концентраций кислорода [6]

Расчетное время роста пузырей приведено на рис. 2. В соответствии с (13) и (15) при малом числе центров зарождения для поддержания скорости окисления углерода, соответствующей потоку кислорода в металл, требуется меньшее время роста пузыря для его отрыва, а сле-

довательно и большая переокисленность металла. С уменьшением глубины металла сокращается время роста пузыря и, как следствие, его масса на выходе из металла, что требует большей переокисленности металла для поддержания необходимой скорости окисления углерода в соответствии с поступлением кислорода.

Влияние радиуса поры (начального радиуса пузыря СО) на окисленность металла при радиусах пор 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 см, глубине ванны 1 м и количестве центров зарождения 10000 1/м² представлено на рис. 3. С уменьшением радиуса зародыша окисленность металла несколько возрастает, однако в основном находится в пределах обычных значений, и только при радиусе 0,001 см, что близко к критическому значению [6], окисленность существенно выходит за эти пределы. Это связано с малым радиусом пузыря на выходе из металла и необходимостью большей частоты образования пузырей.

Для определения влияния потока кислорода из газовой фазы на окисленность металла были произведены расчеты при величине потоков 6, 9, 12 и 15 кг/(м².час)ю Как видно из рис. 4 во всех случаях окисленность металла не выходит за пределы обычных концентраций кислорода. С увеличением потока кислорода сокращается время роста пузыря до отрыва и возрастает частота их образования.

Следовательно при математическом описании процесса окисления углерода требуется вероятностно-статистический подход: либо рассчитывать скорость окисления углерода при крупномасштабном переносе по окислительному потенциалу металла на основании экспериментальных данных [4], либо задаваться количеством и размером центров зарождения пузырей также на основании экспериментальных данных.

Выводы

Одним из существенных факторов, влияющих на окисленность металла, является количество центров зарождения пузырей СО. Радиус пор, на которых зарождаются пузыри, оказывает влияние только вблизи их критического радиуса (0,001 - 0,0005 см), с увеличением глубины ванны окисленность несколько снижается; величина окислительной способности печи практически не влияет на окисленность металла.

При окислении углерода имеет место саморегулирование этого процесса, состоящее в изменении окисленности металла в зависимости от числа возможных центров зарождения пузырей и их радиуса, что расширяет высказанные ранее положения о саморегулировании процесса при изменении кислородных потенциалов на границах фаз [8].

Перечень ссылок

1. Меджибожский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. - Киев: Донецк; Вища школа, 1986.- 280 с.
2. Бигеев А. М. Расчеты мартеновских плавов.- М.: Металлургия, 1966.- 388 с.
3. Яковлев Ю. Н. О математическом моделировании сталеплавильных процессов // Изв. АН СССР. Металлы.- 1991.- № 6.- С. 197-201.
4. Яковлев Ю. Н., Камкина Л. В. Математическая модель обезуглероживания жидкой стали с учетом микро- и макрпереноса // Вестник Приазов. госуд. техн. ун-та: Сб.науч.тр. – Мариуполь, - 1999. - Вып. 7.- С. 63-71.
5. Явойский В. И. Газы в ваннах сталеплавильных печей.- М.: Металлургиздат. - 1952. - 246 с.
6. Иванов А. В., Яковлев Ю. Н. Моделирование процессов перемешивания в ваннах металлургических агрегатов при барботаже // Теория и практика металлургии.- 1998,- № 2.- С. 12 - 15.
7. Казанцев И.Г. Скорость химического процесса взаимодействия углерода с кислородом, находящихся в жидкой стали // Вопросы теории и практики сталеплавильного производства: Сб. науч. тр.- М.: Металлургия, 1991.- С. 6-14.
8. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. -М.: Металлургиздат, 1963.- 820 с.
9. Козлов В. И., Щербаков В. А., Явойский В. И. Исследование динамики процессов обезуглероживания, окисленности и теплового состояния жидкой стали при вакуумировании в установках типа “печь - ковш”// Физико-химические основы вакуумных процессов в черной

металлургии. “Сборник института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР”- М.: Наука, 1984.- С. 3 - 8.

10. Яковлев Ю. Н., Камкина Л. В. Саморегулирование реакции обезуглероживания в мартеновских печах // Изв. вузов. Черн. металлургия.- 1992.- № 4.- С. 3-6.

Яковлев Юрий Николаевич. Д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры теории металлургических процессов Национальной металлургической академии Украины, окончил Днепропетровский металлургический институт в 1949 году. Основные направления научных исследований: гидродинамические процессы при разливке стали и барботаже металлургических расплавов, неравновесные процессы в металлургических агрегатах, физико-химическое подобие металлургических процессов, математическое моделирование металлургических процессов.

Камкина Людмила Владимировна. Д-р техн. наук, заведующая кафедрой теории металлургических процессов Национальной металлургической академии Украины, окончила Днепропетровский металлургический институт в 1971 году. Основные направления научных исследований: кинетика углетермического восстановления оксидов в сложных системах, неравновесные процессы в металлургических агрегатах, моделирование металлургических процессов.

Величко Александр Григорьевич. Д-р техн. наук, профессор, ректор Национальной металлургической академии Украины, профессор кафедры металлургии стали, окончил Днепропетровский металлургический институт в 1974 году. Основные направления научных исследований: взаимодействие газовых струй с металлом, обработка жидкой стали в вакууме, управление процессами вакуумирования, внепечная обработка стали.

Статья поступила 27.02.2001.